

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-139875

(43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.CI. C09D163/04
C09D123/28
C09D167/08

(21)Application number : 11-324690 (71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD
NIPPON BEE CHEMICAL CO
LTD

(22)Date of filing : 15.11.1999 (72)Inventor : OGAWA TSUYOSHI
ITAKURA TATSUYA
NISHIMURA IZUMI
MIZUGUCHI KATSUMI
IIDA HIROSHI
SAKAI MASAO

(54) AQUEOUS PRIMER COATING COMPOSITION AND COATED ITEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous primer coating composition which prevents decrease in water resistance while maintaining high adhesion and shows excellence in gasohol resistance and stability of pigment dispersion and to provide a coated item therewith.

SOLUTION: An aqueous primer coating composition contains an acid anhydride-modified chlorinated polyolefin emulsion resin (A), an aqueous alkyd resin (B) and an aqueous novolak epoxy resin (C), wherein the solid content in weight %, based on the total solid of the composition, of the components (A), (B) and (C) are each 20 to 60 wt.%, 10 to 60 wt.% and 10 to 60 wt.%, respectively. A coated item is obtained by coating an item with the aqueous coating composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.11.2002

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection
or application converted registration]

[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-139875

(P2001-139875A)

(43)公開日 平成13年5月22日(2001.5.22)

(51)Int.CL'	識別記号	F I	テ-マ-ト"(参考)
C 09 D 163/04		C 09 D 163/04	4 J 0 3 8
123/28		123/28	
167/08		167/08	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平11-324690	(71)出願人	000005326 本田技研工業株式会社 京都市港区南宵山二丁目1番1号
(22)出願日	平成11年11月15日(1999.11.15)	(71)出願人	593135125 日本ビー・ケミカル株式会社 大阪府枚方市招提大谷2-14-1
		(72)発明者	小川 刚志 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 桂本 武彦 弁理士 桂本 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性プライマー塗料組成物および塗装物

(57)【要約】

【課題】 高い密着性を維持したまま、耐水性の低下を防ぎ、かつ、耐ガソホール性と顔料分散安定性に優れた、水性プライマー塗料組成物とその塗装物を提供する。

【解決手段】 本発明に係る水性プライマー塗料組成物は、酸無水物変性塩素化ポリオレフィンエマルション樹脂(A)と、水性アルキッド樹脂(B)と、水性ノボラック型エポキシ樹脂(C)とを含有する水性プライマー塗料組成物であって、当該組成物中の全樹脂固形分に対し、固形分重量%で(A)が20~60重量%、(B)が10~60重量%、(C)が10~60重量%で含有してなることを特徴とし、本発明に係る塗装物は、本発明の水性プライマー塗料組成物が塗布されたことを特徴とする。

(2)

特開2001-139875

2

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸無水物変性塩素化ポリオレフィンエマルション樹脂(A)と、水性アルキッド樹脂(B)と、水性ノボラック型エポキシ樹脂(C)とを含有する水性プライマー塗料組成物であって、当該組成物中の全樹脂固形分に対し、固形分亘量%で(A)が20~60重量%, (B)が10~60重量%, (C)が10~60重量%で含有してなる、水性プライマー塗料組成物。

【請求項2】顔料が、前記組成物中の全固形分に対して5~60亘量%の割合で含まれる、請求項1に記載の水性プライマー塗料組成物。

【請求項3】前記樹脂(A)中の酸無水物変性塩素化ポリオレフィンは、その塩素含有率が10~30重量%、酸無水物含有率が1~10重量%、重合平均分子量が20000~200000である、請求項1または2に記載の水性プライマー塗料組成物。

【請求項4】前記樹脂(B)の樹脂固形分酸価が1~10である、請求項1から3までのいずれかに記載の水性プライマー塗料組成物。

【請求項5】前記樹脂(C)は、ノボラック型フェノール樹脂のポリグリジミルエーテルを主成分とする、請求項1から4までのいずれかに記載の水性プライマー塗料組成物。

【請求項6】請求項1から5までのいずれかに記載の水性プライマー塗料組成物が塗布された塗装物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック素材等に適した水性プライマー塗料組成物とその塗装物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車バンパーやモール等に用いられるプラスチック素材は、一般に塗料の溶れ性が悪く、塗装性に劣る。特に、プラスチック素材がポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂成形素材である場合には、これらの樹脂が化学的に不活性であるために、上塗り塗料の塗装性や密着性が極めて悪い。このため、素材と塗料との密着性を確保するべく、塗料を塗装する前にプライマーを塗布しておく手法がよく採られており、種々の溶剤型プライマーや水性プライマーが提案されている。

【0003】近年は、水性プライマーの開発が盛んに行われている。しかしながら、水性プライマーは、溶剤型プライマーに比べると、一般に塗装性や密着性に劣るという欠点があった。そこで、塗装性や密着性に優れた水性プライマーを得るべく、様々な研究開発が行われてきている。例えば、無変性塩素化ポリオレフィンを含む水性プライマーについての検討が複数なされている(特開平5-214188号公報、特開平7-258596号公報等)。しかしながら、無変性塩素化ポリオレフィンでは、凝集力が低いために、密着性の向上は十分ではな

い。

【0004】また、密着性の十分な向上のために、塩素化ポリオレフィンを不飽和ポリカルボン酸および/または酸無水物で変性した変性塩素化ポリオレフィンを含むプライマーが開示されている(特開平3-182534号公報等)。しかしながら、水溶性の高い不飽和ポリカルボン酸および/または酸無水物で変性すると、耐水性が低下するという欠点があった。

【0005】一方、無変性あるいは変性塩素化ポリオレフィンに、種々の他の樹脂等を配合して併用することにより、水性プライマーとしての各種性能を向上させ得ることが開示されている。例えば、特開平4-72337号公報には、塗膜安定性および塗膜性能の向上を目的として、変性塩素化ポリオレフィンに加えて、ウレタン樹脂とエポキシ樹脂を含む水性プライマーが開示されている。しかし、この場合は、耐ガソホール性が十分でなく、さらに、顔料を混台したときの顔料分散安定性も十分ではなかった。これら耐ガソホール性と顔料分散安定性は、例えば自動車用プラスチック素材に適用する場合には特に要求される性能である。また、特表平6-509383号公報には、特定の塩素化ポリオレフィンに加えて、カルボン酸官能性樹脂、アミン化合物、および、水を含む水性プライマーが開示されている。しかし、この場合は、耐水性が十分ではなかった。

【0006】このように、従来の水性プライマーでは、密着性、耐水性、耐ガソホール性、顔料分散安定性のすべてについて十分な性能を有するものは得られていない。

【0007】

【0008】
【発明が解決しようとする課題】したがって本発明が解決しようとする課題は、高い密着性を維持したまま、耐水性の低下を防ぎ、かつ、耐ガソホール性と顔料分散安定性に優れた、水性プライマー塗料組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決すべく鏡意検討した。その結果、酸無水物変性塩素化ポリオレフィンを含むエマルション樹脂に、水性アルキッド樹脂と、水性ノボラック型エポキシ樹脂とを、特定の割合で配合することにより得られる水性プライマー塗料組成物が、上記課題のすべてを解決することを見出した。本発明はこのようにして完成された。

【0010】すなわち本発明に係る水性プライマー塗料組成物は、酸無水物変性塩素化ポリオレフィンエマルション樹脂(A)と、水性アルキッド樹脂(B)と、水性ノボラック型エポキシ樹脂(C)とを含有する水性プライマー塗料組成物であって、当該組成物中の全樹脂固形分に対し、固形分亘量%で(A)が20~60重量%, (B)が10~60亘量%, (C)が10~60亘量%で含有してなることを特徴とする。

(3)

特開2001-139875

4

【0010】また、本発明に係る塗装物は、本発明の水性プライマー塗料組成物が塗布されたことを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に係る水性プライマー塗料組成物は、酸無水物変性塩素化ポリオレフィンエマルション樹脂（A）と、水性アルキッド樹脂（B）と、水性ノボラック型エポキシ樹脂（C）とを含有する水性プライマー塗料組成物であって、当該組成物中の全樹脂固形分に対し、固形分重置%で（A）が20～60重置%、（B）が10～60重置%、（C）が10～60重置%で含有してなることを特徴とする。以下、まず各組成成分について説明する。

（酸無水物変性塩素化ポリオレフィン）本発明で用いられる酸無水物変性塩素化ポリオレフィンは、塩素化ポリオレフィン部分と、この塩素化ポリオレフィン部分に結合した酸無水物部分とを含むポリオレフィン誘導体である。好ましくは、その塩素含有率は10～30重置%、酸無水物含有率は1～10重置%、重量平均分子量は20000～200000である。

【0012】塩素化ポリオレフィン部分は、塩素原子が置換したポリオレフィンからなる部分である。また、酸無水物部分は、たとえば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸等の酸無水物に由来する基からなり、グラフトして得られる変性された部分である。酸無水物部分は、1種のみ、または、2種以上の酸無水物に由来する基からなる部分であってもよい。

【0013】酸無水物変性塩素化ポリオレフィンは、好ましくは、その酸無水物含有率が1～10重置%の範囲にあり、その塩素含有率が10～30重置%と比較的少ないため、耐ガソホール性が向上するようになる。酸無水物変性塩素化ポリオレフィンは、ポリオレフィンを酸無水物および塩素と反応させて内部変性したものであり、たとえば、ポリオレフィンに対して塩素および酸無水物を反応させて製造される。ここで、塩素および酸無水物はどちらか先に反応させてもよい。塩素との反応は、たとえば、ポリオレフィンを含む溶液に塩素ガスを導入することによって行われる。また、酸無水物との反応は、たとえば、過酸化物の存在下、ポリオレフィン（または塩素化ポリオレフィン）に酸無水物を反応させることによって行われる。

【0014】前記ポリオレフィンとしては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、ポリブテンや、ステレン-ブタジエン-イソブレンなどの共重合体の水添加物等が挙げられ、1種のみ、または、2種以上を併用してもよい。中でも、ポリプロピレンを用いることが、入手のし易さ、密着性が高くなる点より好ましい。

【0015】変性に用いられる酸無水物としては、無水

マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。酸無水物変性塩素化ポリオレフィンは、その塩素含有率が10～30重置%の範囲にあることが好ましく、18～22重置%の範囲にあることがより好ましい。塩素含有率が10重置%未満であると、溶剤溶解性が低く、乳化しにくい。他方、塩素含有率が30重置%を超えると、プラスチック素材への密着性が低下し、耐ガソホール性も悪くなる。

【0016】酸無水物変性塩素化ポリオレフィンの酸無水物含有率は、1～10重置%の範囲にあることが好ましく、1、2～5重置%の範囲にあることがより好ましい。酸無水物含有率が1重置%未満であると、乳化性が低下するとともに、熱融着性が低下するため耐ガソホール性が悪くなる。他方、酸無水物含有率が、10重置%を超えると、酸無水物基が多くなり、耐水性が低下する。

【0017】酸無水物変性塩素化ポリオレフィンは、その重量平均分子量が20000～200000の範囲にあることが好ましく、50000～120000の範囲にあることがより好ましい。重量平均分子量が20000未満であると、このプライマー組成物から得られるプライマー塗膜の強度が低下し、密着性も低くなる。他方、重量平均分子量が200000を超えると、粘度が高くなり、乳化しにくくとともに、ポリオレフィン基材に対するめり性が低くなり、耐ガソホール性が低下するとともに、プライマー塗料組成物の貯蔵安定性が低下する。

（エマルション樹脂（A））酸無水物変性塩素化ポリオレフィンは、疎水性が高く、水に安定的に分散させることが困難である。そこで、本発明においては、酸無水物変性塩素化ポリオレフィンは、乳化剤や塩基性物質を使用してエマルション化させ、エマルション樹脂（A）として用いる。

【0018】乳化剤の配合割合は、酸無水物変性塩素化ポリオレフィン、塩基性物質や水の配合割合によって適直設定されるが、例えば、酸無水物変性塩素化ポリオレフィン100重置%に対して5～50重置%が好ましく、10～30重置%がより好ましい。乳化剤が5重置%未満であると、エマルションの貯蔵安定性が低下するとともに、後述のエマルションの製造工程において、混合途中に凝集や沈降がおこり易くなる。他方、50重置%を超えると、乳化剤が被膜中に多量に残り、被膜の耐水性や耐候性が低下する。

【0019】乳化剤としては、特に限定はないが、たとえば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪族エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール、アルキロールアミド等のノニオン型乳化剤；アルキル硫酸エ斯特

(4)

特開2001-139875

5

塩、アルキルフェノールスルフォン酸塩、スルホコハク酸エステル塩等のアニオン型乳化剤；アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性乳化剤；ポリオキシエチレン基含有ウレタン樹脂、カルボン酸塩基含有ウレタン樹脂等の樹脂型乳化剤、イミダゾリンラурート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルベタイン、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン型乳化剤等を挙げることができ、これらは1種のみ、または、2種以上を使用することができる。これらの中でも、ノニオン型乳化剤は、親水性の高いイオン性極性基を有しないため被膜の耐水性を良好とさせ、好ましい。

【0020】中和剤としての塩基性物質の配合割合も、酸無水物変性塩素化ポリオレフィン、乳化剤や水の配合割合によって調整され、特に、酸無水物変性塩素化ポリオレフィンや乳化剤等に含まれる酸性官能基を十分に中和することを考慮して配合されるが、例えば、酸無水物変性塩素化ポリオレフィンに含まれる酸性官能基1当量に対し、好ましくは0.2～1.0当量、より好ましくは0.5～4当量である。0.2当量未満では乳化が不十分となり、1.0当量を超えると残アミン等が耐水性を低下させたり、脱塩素化を促進する。塩基性物質の配合によって定まるエマルションのpHは、好ましくは7～11、さらに好ましくは7.5～10.5、最も好ましくは8～10である。エマルションのpHが7未満であると、中和が十分ではなく、エマルションの貯蔵安定性が低下することがある。他方、エマルションのpHが11を超えると、過剰の塩基性物質がエマルション中に過剰に存在することとなり、アミン臭が強くなり、使用にくくなる。

【0021】本発明で用いられる塩基性物質は、塩素化ポリオレフィン樹脂が有する酸無水物基および／またはカルボキシル基に付加するか、および／または、これらの基を中和して、変性塩素化ポリオレフィンの親水性を高め、エマルションの貯蔵安定性を向上させる働きをする。塩基性物質としては、特に限定はないが、たとえば、アミン化合物およびアンモニアのうちの少なくとも1方からなるものを挙げることができる。アミン化合物としては、たとえば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、N-メチルモルホリン等のモノアミン類；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ビレラジン、イソホロンジアミン、トリエチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のポリアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパンノール等のアルカノールアミン類等を挙げることができ、これらのうちの1種のみ、または、2種以上を使用することができる。これらはアンモニアと併用してもよい。

【0022】水の配合割合は、エマルション全体の50～95重量%が好ましく、60～85重量%がより好ましく、65～80重量%が最も好ましい。水の配合割合が50重量%未満であると、エマルション中の不揮発固形分が多くなりすぎ、凝聚等が生じ易く、エマルションの貯蔵安定性が低下することがある。他方、水の配合割合が95重量%を超えると、前述のエマルションの製造工程において、生産効率が悪くなるほか、エマルションを水性プライマー塗料組成物に用いた場合、水性プライマー塗料の不揮発分が低くなり、塗装作業性が低下する。

【0023】エマルション中の酸無水物変性塩素化ポリオレフィンを主成分とするポリマー粒子の平均粒径については、特に限定はないが、0.01～1.0μmが好ましく、0.03～5μmがより好ましく、0.05～1μmが最も好ましい。ポリマー粒子の平均粒径が1μm未満であると、乳化剤が多量に必要となり、被膜の耐水性や耐候性が低下する。他方、ポリマー粒子の粒径が1.0μmを超えると、エマルションの貯蔵安定性が低下するとともに、ポリマー粒子の体積が大きすぎて、塗膜化するための溶融熱量や時間を多く必要とし、熱フロー性が低下し、水性プライマー塗料組成物等の塗料等の用途に用いる場合、塗膜の外観や耐水性、耐溶剤性等が低下することがある。

【0024】乳化手法としては、公知の方法でよく、例えば、酸無水物変性塩素化ポリオレフィンと、乳化剤、中和剤としての塩基性物質、必要により溶剤を用いて加熱またはそのまま溶解し、市販の乳化液にて水中に乳化せたり、あるいは、酸無水物変性塩素化ポリオレフィンと、乳化剤、必要により溶剤を用いて加熱またはそのまま溶解し、市販の乳化液にて塩基性物質を添加した水中に乳化せらる。また、逆に、酸無水物変性塩素化ポリオレフィンと、乳化剤、中和剤としての塩基性物質、必要により溶剤を用いて加熱またはそのまま溶解した有機相に、水を攪拌下ゆっくりと添加して軽相乳化せたり、あるいは、酸無水物変性塩素化ポリオレフィンと、乳化剤、必要により溶剤を用いて加熱またはそのまま溶解した有機相に、塩基性物質を添加した水を攪拌下ゆっくりと添加して軽相乳化させててもよい。

40 (水性アルキッド樹脂(B)) 本発明で用いる水性アルキッド樹脂(B)は、多価アルコールと、酸成分の一部が植物油の長鎖脂肪酸であってもよい多官能カルボン酸とのポリエステル化反応生成物である。

【0025】多価アルコールとしては、例えば、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、ネオベンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-ブロピレングリコール、1,2-ブロバンジオール、エチレングリコール、ブチレングリ

(5)

特開2001-139875

8

コール、ジブロビレンクリコール、および、ベンタエリスリトール等が挙げられる。

【0026】多官能カルボン酸としては、例えば、タル酸無水物、アジピン酸、フレイン酸無水物、イソフタル酸、セバチン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、トリメリット酸無水物、リノール酸、リノレイン酸、安息香酸、ヘキサヒドロファタル酸無水物、テトラヒドロファタル酸無水物、1、4-シクロヘキサンジカルボン酸、スマル酸等が挙げられる。

【0027】アルキッド樹脂を改質するのに用いることのできるオイルは、桐油、アマニ油、大豆油、べにばな油、ヒマシ油、コーン油、綿種油、ペララ油、ゴマ油、ココナツ油、脱水ヒマシ油、トール油等が挙げられる。本発明に用いる水性アルキッド樹脂(B)は、好ましくは、樹脂固形分散価が5~100であり、より好ましくは10~40である。樹脂固形分散価が5未満では、アルキッド樹脂の水への分散性が不十分で、安定な水溶性樹脂が得られないので好ましくなく、100を超えると、プライマー塗膜(被膜)の耐水性や耐候性が低下するので好ましくない。

【0028】本発明に用いる水性アルキッド樹脂(B)は、具体的には、例えば、大日本インキ株式会社製ウスターーグルシリーズのS118、S126、S346、S212や、日本触媒株式会社製アロロンシリーズの376、580、585、5、27等が挙げられる。

(水性ノボラック型エポキシ樹脂(C))本発明で使用する水性ノボラック型エポキシ樹脂(C)は、エポキシ基を1分子中に1個以上有する樹脂であり、プライマー塗膜の耐水性や耐ガソホール性向上の点で、ノボラック型フェノール樹脂のポリグリシンジルエーテルが好ましい。

【0029】本発明で用いることができるノボラック型フェノール樹脂のポリグリシンジルエーテルは、例えば、O-ケレゾールノボラック樹脂またはフェノールノボラック樹脂を水酸化ナトリウム下、エピクロロヒドリンと反応させて得られる。そして、これを乳化剤とともに水中に分散させて用いる。本発明に用いる水性ノボラック型エポキシ樹脂(C)は、具体的には、長潤化成株式会社製のデナコールEM150や、袖化シエル株式会社製のエビレッジ6006W70、5003W55、東都化成株式会社製のWE-X-5100等が挙げられる。

(その他の組成成分)本発明にかかる水性プライマー塗料組成物は、前記必須の各成分(A)、(B)、(C)に加え、必要に応じ、他の水性樹脂を適宜配合することも出来る。この他の水性樹脂としては水溶性アクリル樹脂、アクリルエマルション、ポリウレタン樹脂エマルション、アミノ樹脂および/またはアミノ樹脂エマルション等が挙げられる。

【0030】本発明にかかる水性プライマー塗料組成物は、塗料として通常添加される他の配合物、例えば、顔

料、界面活性剤、中和剤、安定剤、増粘剤、消泡剤、表面調整剤、レベリング剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、シリカ等の無機充填剤、導電性カーボン、導電性フィラー、金属粉等の導電性充填剤、有機改質剤、可塑剤等を必要に応じて配合することが出来る。

【0031】本発明にかかる水性プライマー塗料組成物に配合することが出来る増粘剤としては、例えば、会合型ノニオン系ウレタン増粘剤やアルカリ膨潤型増粘剤や無機系の層間化合物であるペントナイト等が挙げられる。

10 本発明にかかる水性プライマー塗料組成物に配合することが出来る顔料としては、融化チタン、カーボンブラック、融化鉄、融化クロム、湘青等の無機顔料やアゾ系顔料、アントラセン系顔料、ペリレン系顔料、キナクリドン系顔料、インシゴ系顔料、フタロシアニン系顔料等の有機顔料等の着色顔料；タルク、沈降性硫酸バリウム等の体质顔料；導電カーボン、アンチモンドープの酸化スズをコートしたウイスカー等の導電顔料などを挙げることができ、1種のみ、または、2種以上を併用してもよい。顔料を用いる場合は、組成物中の全固形分に対して5~60重量%の割合で含まれることが好ましい。

15 5重量%未満では、遮蔽性がなく、60重量%より大きいと塗膜として遮蔽性がないので好ましくない。

【0032】本発明にかかる水性プライマー塗料組成物は、さらに、溶媒としての水に対し40重量%以下であれば、有機溶剤を含有させることもできる。有機溶剤を含有させると、作業性が向上し、顔料等の分散性が高くなる。このような有機溶剤としては、たとえば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、

30 メチルシクロヘキサン、シクロヘンタン等の脂環式炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル等のエスチル類；n-ブチルエーテル、イソブチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；メタノール、エタノール、イソブロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、n-ブロピレンギリコール、イソブロピレンギリコール等のアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のセロソルブ類；ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のカーピトール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；ジオキサン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジアセトンアルコール等のその他の溶剤類等を挙げることができる。

(水性プライマー塗料組成物)本発明の水性プライマー塗料組成物は、上記で詳しく説明した、酸無水物変性塗素化ポリオレフィン樹脂(A)と、水性アルキッド樹脂

(6)

特開2001-139875

9

(B)と、水性ノボラック型エポキシ樹脂(C)とを含み、必要に応じて、顔料等のその他の成分を含むものである。

【0033】本発明の水性プライマー塗料組成物を構成する前記3者(A)～(C)の、組成物中の全樹脂固形分に対する固形分重量比率は、(A)が20～60重量%、好ましくは30～50重量%であり、(B)が10～60重量%、好ましくは20～50重量%であり、(C)が10～60重量%、好ましくは20～50重量%である。

【0034】酸無水物変性塩素化ポリオレフィンエマルション樹脂(A)に関する上記重量比率が20重量%未満であると、ポリオレフィン素材に対する十分な密着性が得られない。他方、重量比率が60重量%を超えると、上塗りとの相溶付者が不良となり、顔料分散が悪くなる。水性アルキッド樹脂(B)に関する上記重量比率が10重量%未満であると、顔料分散安定性が悪くなり、さらに、耐ガソホール性も低下する。他方、重量比率が60重量%を超えると、耐水性が低下する。

【0035】水性ノボラック型エポキシ樹脂(C)に関する上記重量比率が10重量%未満であると、耐水性が低下し、また耐ガソホール性も低下する。他方、重量比率が60重量%を超えると、プライマー塗料から塗膜が得られにくくなり(造膜性が悪くなり)、得られたとしても塗膜が硬く、しかも脆くなる。本発明における効果をより十分に発揮できる点で、本発明にかかる水性プライマー塗料組成物は、顔料を含むことがより好ましい形態である。この場合、前述の通り、顔料は、組成物中の全固形分に対して5～60重量%の割合で含まれることが好ましい。5重量%未満では、遮蔽性がなく、60重量%より大きいと塗膜として造膜性が悪く、また塗膜が脆くなるので好ましくない。

【0036】本発明の水性プライマー塗料組成物において、水性アルキッド樹脂(B)は、特に、耐ガソホール性の低下を抑え、顔料分散性を向上させる効果を有し、さらに、導電カーボンの貯蔵時における導電性を維持させる効果も有する。また、水性ノボラック型エポキシ樹脂(C)は、耐湿性、耐ガソホール性を向上させる効果を有する。

【0037】本発明の水性プライマー塗料組成物は、酸無水物変性塩素化ポリオレフィンを含むエマルション樹脂に、水性アルキッド樹脂と、水性ノボラック型エポキシ樹脂とを、特定の割合で配合することにより得られたものであるため、これら各成分の有する性能に加えて、これら成分同志の組み合せによる相乗効果等により、高い密着性を維持したまま、耐水性の低下を防ぎ、かつ、耐ガソホール性と顔料分散安定性に優れたものとなる。これは、従来の水性プライマー塗料組成物においては実現できなかった性能であり、特に、自動車用プラスチック素材に適用する場合には特に要求される性能であ

10

る点で本発明の効果は大である。

(対象素材) 本発明にかかる水性プライマー塗料組成物が対象とするプラスチック素材としては、特に限定されないが、たとえば、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)等のポリオレフィンのほか、アクリロニトリルスチレン(AS)、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)、ポリフェニレンオキサイド(PO)、塩化ビニル(PVC)、ポリウレタン(PU)、ポリカーボネート(PC)などが挙げられる。

10 (塗装) 本発明の水性プライマー塗料組成物は、例えば、自動車のバンパー等のポリオレフィン素材の塗装に用いられ、本発明の塗装物を与える。水性プライマー塗料組成物をポリオレフィン素材に塗布し、乾燥することによって、塗膜(プライマー塗膜)がポリオレフィン素材に形成される。

【0038】水性プライマー塗料組成物をポリオレフィン素材に塗布する方法については特に限定ではなく、エアースプレー塗装、エアレススプレー塗装のいずれで塗装してもよい。水性プライマー塗料組成物の塗布量は、たとえば、乾燥膜厚が2～30μm、好ましくは5～20μmなるように塗布される。乾燥膜厚が2μm未満であると、薄すぎて均一膜を得られないことがある。他方、乾燥膜厚が30μmを超えると、耐水性や耐候性等が低下することがある。ポリオレフィン素材表面に塗布後、塗布膜を乾燥する。この乾燥は室温で行ってもよいが、作業性や物性を向上させるために、好ましくは60～140℃で加熱乾燥を行う。なお、加熱乾燥する場合は、素材の耐熱性を考慮して、その乾燥温度を素材の熱変形が起こらない範囲で選択しなければならない。

【0039】ポリオレフィン素材の塗装は、プライマー塗膜に上塗り塗料をさらに塗布することによって行われる。上塗り塗料については特に限定はないが、たとえば、一液メラミン焼付塗料、二液ウレタン塗料、一液ラッカー塗料等が挙げられる。本発明の水性プライマー塗料組成物は、ポリオレフィン素材の中でも、特にポリプロピレン素材の塗布にとりわけ適し、中でも特に、ゴム成分の少ないポリプロピレンにも好適である。また、この水性プライマー塗料組成物は、ポリオレフィン素材以外の一般的なプラスチック素材に使用することもできる。

40 【0040】

【実施例】以下に本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下、特に断らない限り、「部」は「重量部」を表す。また、表中に記載の略称の意味を下記に示す。

【0041】アロロン580、585：株式会社日本触媒製の水性アルキッド樹脂

S346：六日本インキ株式会社製の水性アルキッド樹脂ウオーターソルシリーズ

フォーマスターS：ヘンケル社のシリコーン系消泡剤

50 CT324：エアープロダクト社製のアセチレン系顔料

(7)

特開2001-139875

11

溢れ剤「サーフィノール」
 EC600JD：ライオン社製の導電カーボン「ケッテンブラック」
 R960：デュポン社製の酸化チタン顔料「タイピュア一」
 SS50B：日本シリカ工業株式会社製のシリカニブシールシリーズ
 BF-10：堺化学株式会社製の油溶性硫酸バリウム
 DIW：脱イオン水
 C1PPエマルション：製造例1で製造した無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンエマルション樹脂
 6006W70：油化シェル社製のエポキシ樹脂エマルション「エビレック」
 EM150：長瀬化成工業株式会社製のエポキシ樹脂エマルション「デナコール」
 KL245：共栄化学株式会社製のシリコン系表面調整剤「ボリフロー」
 ASE60：ローム&ハス社製のアルカリ膨潤型増粘剤「ブライマー」
 DMEA：ジメチルアミノエタノール
 【製造例1】：無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンエマルション樹脂の製造
 搅拌羽根、温度計、温度計御棒、および、冷却管を備えた反応装置に、ハードレンM128P（京洋化成工業株式会社製の無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレン、塩素含有率21重量%、重均分子量40000）、エマルゲン920（花王株式会社製のノルフルフェニルポリオキシエチレンエーテル）、ソルベッソ-100（エクソン社製の芳香族炭化水素）、酢酸カービトールを、それぞれ、233部、59部、62部、27部仕込み、*30

12

* 110°Cで1時間加熱溶解した後、100°C以下に冷却し、ジメチルアミノエタノール5部を溶解した脱イオン水619部を1時間で滴下して乾相乳化した。冷却後、400メッシュの網で撹過した。
 【0042】得られた無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンエマルション樹脂の不揮発分は30.5重量%であり、平均粒径は0.1μm（レーザー光散乱法）であった。

【製造例2：顔料分散ペースト（a）の製造】攪拌機の付いた容器にアロロン580（日本触媒株式会社製の水性アルキッド樹脂ディスパージョン）360部、サーフィノールCT324（エアープロダクト社製のアセチレン系顔料溢れ剤）45部、フォーマスターS（ヘンケル社のシリコーン系消泡剤）7部、脱イオン水249部、ケッテンブラックEC600JD（ライオン社製の導電カーボン）25部、タイピュアR960（デュポン社製の酸化チタン顔料）314部を、順に攪拌下で添加し、1時間攪拌後、ラボ用1.4リットルのダイノミルにてグラインドゲージで20μm以下になるまで分散を行った。

【0043】得られた顔料分散ペースト（a）の不揮発分は5.4重量%で、粘度は62KU（20°C）であった。

【製造例3～9：顔料分散ペースト（b）～（h）の製造】配合を行う原料の種類と配合割合を表1に示したように行った以外は、製造例2と同様にして、顔料分散ペースト（b）～（h）を製造した。なお、得られた顔料分散ペーストの不揮発分も表1に併せて示した。

【0044】

【表1】

製造例	2	3	4	5	6	7	8	9
顔料分散ペースト	a	b	c	d	e	f	g	h
原 料	700580 700585 S346	360 276 250	276 375	234 375	478 375	57 478	107 57	107 6
ヘ 量	74マスター-S CT324 BG600JD R960 SS50B BF-10 DIW	7 45 25 314 57 248	5 36 23 323 57 304	5 36 20 283 35 358	7 41 25 249 35 315	4 30 17 208 48 365	6 43 24 296 46 263	6 40 23 280 39 544
不揮発分 (重量%)	54	54	48	55	48	46	39	39

【0045】【実施例1】攪拌機の付いた容器に、製造例1で製造した無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレ

ンエマルション樹脂を221部、製造例2で製造した水性アルキッド樹脂の顔料分散ペースト（a）を328

(8)

特開2001-139875

13

部、エビレッツ6006W70（油化シェル社製のエボキシ樹脂エマルション）71部、ポリフローKL245（共栄化学株式会社製のシリコン系表面調整剤）3部、脱イオン水355部、ジメチルアミノエタノール2部、プライマーラースE60（ローム&ハス社製のアルカリ膨潤型増粘剤）20部を、順に攪拌下で添加し、1時間攪拌した。

【0046】得られた水性プライマー塗料組成物（1）は、不揮発分29重量%で、粘度は70KU（20°C）であった。これらの結果を表2に示した。この得られた水性プライマー塗料組成物（1）を、中性洗剤で洗浄したポリブロビレン素材（大きさ：7.0 mm × 26.0 mm × 3 mm）にスプレー塗装（乾燥膜厚10 μm）し、80°Cで10分乾燥した。冷却後、溶剤系2液メタリックベース塗料（日本ビー・ケミカル株式会社製）を乾燥膜厚15 μm、統いて、溶剤系2液クリア（日本ビー・ケミカル株式会社製）を乾燥膜厚30 μmになるようにスプレー塗装し、80°Cで30分乾燥してテストピースを作製した。

【0047】得られたテストピースについて、基盤目剥離試験を行い、密着性を評価した。また、耐湿試験を行った。さらに、耐湿試験後の外観評価および基盤目剥離試験を行った。さらに、耐ガソホール試験も行った。また、顔料分散安定性の評価も行った。結果を表3に示した。なお、これらの試験・評価方法は以下の通りであった。

（基盤目剥離試験）JIS K5400に準従して、基盤目セロテープ剥離試験を行った。2 mm角の100個の基盤目を用意し、セロテープ剥離試験を行い、剥がれなかった基盤目数を数えた。評価基準は以下の通りである。

【0048】

14

○：0/100（剥離なし）

△：1/100～50/100（50%以下剥離）

×：51/100～100/100（51%以上剥離）
（耐湿試験）塗装後のポリオレフィン基材を50°C、湿度98%の雰囲気下で10日間放置した後、上記基盤目剥離試験および外観評価を行った。

【0049】上記耐湿試験で行った外観評価の評価基準は以下の通りである。

○：初期（耐湿試験前）と比較して異常がない場合

10 △：初期（耐湿試験前）と比較して塗膜に剥れや艶引けがある場合

（耐ガソホール試験）塗装後のポリオレフィン基材片（3 cm × 3 cm）を、レギュラーガソリンにエタノールを10容積%添加して得られるガソホールに浸漬した後、塗膜の剥離が端部が2 mmに達するまでの時間を測定し、30分以上を○、それ未満を×とした。

（顔料分散安定性評価）500 ml 平底型透明ビーカーに塗料400 ml を採取し、テフロン板覆のマグネットミキスターラーで回転数200 rpm/ml 中で室温で24時間攪拌後、顔料の分散と沈降を調べた。評価基準は以下の通りである。

【0050】

○：異常がない場合

×：顔料の分散や沈降が観察された場合

【実施例2～5、比較例1～4】配合を行う樹脂等の種類と配合割合を表2に示したように行った以外は、実施例1と同様にして、水性プライマー塗料組成物（2）～（5）、および、比較水性プライマー塗料組成物（6）～（9）を得た。そして、実施例1と同様に試験・評価を行った。結果を表3に示した。

【0051】

【表2】

(9)

特開2001-139875

15

16

		実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
配 合 成 分	a (製造例2) b (製造例3) c (製造例4) d (製造例5) e (製造例6) f (製造例7) g (製造例8) h (製造例9)	328	428	364	413	317	495	348	495	368
量 部 (%)	CIPPA樹脂 600GWT0 EM150 KL245 AS200 DREA DIN	221 71 3 26 2 355	221 71 3 20 3 307	287 47 3 29 2 297	110 47 3 20 2 422	166 166 3 29 2 297	55 71 3 20 2 375	276 166 3 30 2 227	193 12 3 20 2 297	110 166 3 20 2 300
物理試験 (重量%)	CIPPA樹脂 水性プライマー 107-7ムジン	40 30 30	40 30 30	44 28 28	20 60 20	30 20 50	10 60 30	50 5 45	35 60 5	20 10 70
不溶物分(重量%)		29	33	29	29	30	29	29	29	30

【0052】

* * 【表3】

		実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
試験目別測定試験	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ×									
耐電 試験	○ ○ ○ ○ ○ × ○ ○ × ×									
外観評価	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ × ○									
耐ガソホール試験	○ ○ ○ ○ ○ × ○ ○ × ○									
耐水分散安定性評価	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○									

【0053】

※料分散安定性に優れた、水性プライマー塗料組成物とそ

【発明の効果】本発明によれば、高い密着性を維持した4Gの塗装物が提供できる。

また、耐水性の低下を防ぎ、かつ、耐ガソホール性と顔※

フロントページの続き

(72)発明者 板倉 達也

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72)発明者 西村 泉

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(10)

特開2001-139875

(72)発明者 水口 克美
大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日
本ビー・ケミカル株式会社内
(72)発明者 飯田 弘志
大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日
本ビー・ケミカル株式会社内

(72)発明者 酒井 雅夫
大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日
本ビー・ケミカル株式会社内
F ターム(参考) 4J038 CB141 CB142 CB171 CB172
D0071 D8072 D0121 D0122
GA06 NA08 NA10 NA12 NA14
NA04 NA12 NA26 PB07 PC08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.